

DERWENT-ACC-NO: 1998-112789

DERWENT-WEEK: 199848

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Lead-acid battery - has positive electrode with
lead@-calcium@ grid coated with alloy of lead@, tin@ and
silver@

----- KWIC -----

Patent Family Serial Number - PFPN (1):

2110365

Patent Family Serial Number - PFPN (2):

2110365

Document Identifier - DID (1):

ES 2110365 A1

Document Identifier - DID (2):

ES 2110365 B1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 110 365**

⑫ Número de solicitud: 9501972

⑬ Int. Cl.⁶: H01M 4/68

C23C 2/08

C23C 2/10

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **11.10.95**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.98**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.02.98

⑱ Solicitante/s:
**Sociedad Española del Acumulador Tudor, S.A.
Condesa de Venadito 1
28027 Madrid, ES**

⑲ Inventor/es: **Fernández García, Melchor;
Sainz Mayoral, María José y
Soria García-Ramos, María Luisa**

⑳ Agente: **Hernández Covarrubias, Arturo**

㉑ Título: **Batería de recombinación plomo-ácido mejorada.**

㉒ Resumen:
Batería de recombinación plomo-ácido mejorada, del tipo de recombinación interna de gases. La batería presenta como característica el hecho de que los electrodos positivos incorporan como soporte, rejillas de aleación de plomo-calcio, las cuales han sido recubiertas con una capa protectora mediante inmersión en un baño fundido de aleación plomo-estaño-plata.

ES 2 110 365 A1

DESCRIPCION

Batería de recombinación plomo-ácido mejorada.

Esta invención se refiere a una batería de acumuladores eléctricos, preferiblemente de plomo-ácido, que incorpora como soporte, de la materia activa, una rejilla de plomo o aleación de plomo, que ha sido recubierto de una aleación rica en estaño, para conferirle propiedades que mejoran sensiblemente su comportamiento eléctrico.

Las células electroquímicas tales como las baterías de plomo, son conocidas desde finales del siglo pasado. En su configuración habitual, están compuestas por un ánodo de dióxido de plomo, cátodo de plomo esponjoso, y un separador de material celulósico o plástico, cuya misión es separar físicamente las placas, proveyendo al mismo tiempo un camino de paso para los iones conductores de la corriente eléctrica a través del electrolito.

Las nuevas aplicaciones requeridas modernamente para las baterías, han hecho que los desarrollos tecnológicos de la presente y pasada década, se centren en la obtención de baterías con mínima o nula necesidad de mantenimiento, así como mínima liberación de gases, que permita su uso en ambientes considerados "limpios", así como una duración en vida optimizada para aplicaciones en las que se requiera un elevado número de ciclos de carga -descarga, tales como aplicaciones de tracción o para vehículo eléctrico.

Estos avances se han logrado mediante la puesta en operación práctica de la tecnología de la recombinación interna de gases aplicada a la batería de plomo-ácido, diseñando la batería de tal forma que sea operativo el llamado "Ciclo del Oxígeno" en ellas. La operatividad práctica de este ciclo, se logra mediante el empleo como separador de un material de microfibras de vidrio de propiedades específicas que posibilita la operación práctica de las reacciones que conducen a la recombinación del oxígeno.

Por otro lado, la aleación a emplear, ha de cumplir unos determinados requisitos, fundamentalmente en cuanto a las características que determinan la gasificación al final de la carga. El empleo de aleaciones con alto sobrepotencial de desprendimiento de hidrógeno, es pues necesario en este tipo de batería a fin de suplementar la eficacia propia de las reacciones que intervienen en la recombinación del oxígeno generado internamente.

El empleo de este tipo de aleaciones, si bien conduce a una batería adecuada desde el punto de vista de la ausencia de mantenimiento, al conseguirse un producto totalmente exento del mismo, presenta una serie de problemas en otros aspectos de funcionamiento, siendo el objeto de la presente invención eliminar dichos problemas, tal como se explicará más adelante.

El principio de funcionamiento y características de las baterías herméticas de recombinación, está descrito en las patentes USA 3.562.861 y 4.383.011, Inglesas 79.34792 y 80.32433 y Españolas 526.291 y 524.556, en las que se describen las modificaciones introducidas tanto a nivel de electrodos, recipientes y tapas, como de separadores, y aleaciones a emplear en las rejillas.

Respecto a este último componente, sus características, composición y propiedades, están descritas en la patente europea EP 0.506.323. Esencialmente consiste en una aleación cuya característica principal, es presentar un alto sobrevoltaje de hidrógeno, a fin de evitar al máximo posible su desprendimiento en la placa negativa durante la carga.

Esencialmente esta característica se logra empleando como aleantes elementos que presenten esta propiedad, los cuales pertenecen por lo general a la familia de los alcalinoterreos (Ca, Sr, Ba, Mg). La inclusión de estos elementos en la red cristalina del plomo, da lugar a aleaciones cuyas propiedades más importantes desde el punto de vista de su aplicación a la batería son:

Propiedades mecánicas

Las características mecánicas del plomo metal, se ven sensiblemente mejoradas por la inclusión en su estructura de aleantes del grupo considerado. Así la adición de calcio en porcentaje desde 0.03 hasta 0.13 % incrementa la dureza, medida como dureza Brinell desde 6 hasta 15 kg/mm², permitiendo de este modo la mecanización y el uso de este elemento como constituyente de la rejilla soporte de la materia activa. De igual modo la resistencia a la tracción del plomo, se ve fuertemente incrementada por la inclusión de aleantes del grupo de los alcalinoterreos. Así de nuevo considerando el calcio como aleante, la adición de este elemento en porcentajes desde 0.01 hasta 0.07 %, incrementa la resistencia desde 1 hasta 5 kg/mm².

Propiedades electroquímicas

Desde un punto de vista puramente electroquímico, la inclusión de aleantes no da lugar a la aparición de propiedades deseables en el elemento plomo. En efecto, el sobrevoltaje de descomposición de agua, y más concretamente el sobrevoltaje de evolución de hidrógeno se ve afectado, experimentando una disminución respecto al correspondiente al elemento plomo metal. El efecto mencionado antes, se produce cuando el elemento adicionado es más noble que el propio plomo. Así mientras que el sobrevoltaje de hidrógeno para el plomo puro está por debajo de $-1V$, para elementos tales como el cobre, níquel, antimonio y cadmio el sobrevoltaje oscila entre -0.2 y $-0.6V$, es decir valores sensiblemente más positivos que los correspondientes al plomo metal, lo cual conduciría a una mayor evolución de hidrógeno en estos materiales.

Los valores anteriores corresponden como ya se indicó a los metales puros. En general cuando estos metales entran a formar parte de la estructura de las aleaciones de plomo, aunque sea en cantidades mínimas, el efecto de los mismos en el sobrevoltaje de hidrógeno es desplazar su valor desde el correspondiente al plomo, hasta un valor intermedio entre el del plomo, y el del elemento en cuestión. Por otro lado, la pendiente de Tafel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre plomo o aleaciones de plomo, tiene un valor relativamente bajo, del orden de 120 mV/década lo cual implica un incremento de 10 veces en la corriente correspondiente al desprendimiento de hidrógeno, por cada aumento de 120 mV de sobrepotencial de las placas negativas.

Teniendo en cuenta estos hechos, así como la necesidad absoluta del empleo de aleantes que confieran al plomo unas propiedades mecánicas adecuadas que permitan su manejo en las distintas operaciones de fabricación de las baterías, se comprende la necesidad de que dichos aleantes disminuyan lo menos posible el sobrepotencial del desprendimiento de hidrógeno en plomo, por lo cual desde un punto de vista práctico, estos quedan restringidos al grupo de los alcalinoterreos, siendo entre ellos el calcio el más empleado.

Las aleaciones de calcio, si bien presentan ventajas claras en cuanto a las propiedades mecánicas que imparten al plomo base, presentan en cambio desventajas, como la indicada anteriormente referida al sobrevoltaje de hidrógeno, y sobre todo las referidas al comportamiento de las baterías cuando son sometidas intencionada o accidentalmente a condiciones de almacenamiento prolongado, siendo el objeto de esta invención el describir un método en el que modificando las características de las rejillas, se obtiene un comportamiento de la batería hermética de recombinación que las incorpora adecuado cuando se dan condiciones de uso tales como las descritas anteriormente.

En la presente invención, se describe una batería de plomo-ácido del tipo de libre mantenimiento de recombinación interna de gases en la cual, las características de la aleación de las placas positivas, han sido modificadas, a fin de lograr un mejor comportamiento eléctrico de la batería, fundamentalmente en aquellas situaciones en las cuales la batería sufre descargas accidentales prolongadas, resultando en una descarga profunda de la batería, situación en la cual la batería standard hermética de recombinación, ve disminuida sensiblemente su capacidad de recarga tras estas descargas tan profundas.

Concretamente, en la batería que constituye el objeto de esta invención, la rejilla soporte de la materia activa positiva, constituida por una aleación de plomo-calcio o plomo-calcio-estaño es recubierta por una capa de una aleación de plomo-estaño-plata con porcentajes de estaño comprendidos entre el 1-25 % y preferentemente entre el 1-10 % y de plata de 0.05 a 0.1 %. Dicha capa tiene un espesor comprendido entre 2 y $100 \mu\text{m}$, y preferentemente entre 5 y $60 \mu\text{m}$, siendo obtenida dicha capa por un procedimiento de inmersión rápida de las rejillas positivas en una aleación fundida con la composición indicada anteriormente.

Las características de dicha capa pueden verse en las fotografías de las figuras 1a-1b y 2a-2b de los dibujos adjuntos, correspondiente las dos primeras al marco exterior de la rejilla, con ampliaciones 105x y 210x, y las segundas a los nervios interiores de la misma, pertenecientes a una rejilla de aleación (Pb/Ca) con recubrimiento electrolítico de Pb/Sn 5 %. En ambas se aprecia un recubrimiento muy homogéneo, que presenta una buena adhesión a la rejilla base, y con un espesor del orden de $50 \mu\text{m}$.

En la literatura científica se ha descrito procedimientos para recubrir las rejillas de las baterías de plomo-ácido, con capas protectoras de distintas aleaciones.

Así en la patente USA 4.939.051, se describe un proceso de recubrimiento de rejillas con lámina de

aleación plomo-estaño, y con porcentajes de este último metal restringidos al rango 0.01-1% en peso.

El proceso de recubrimiento, consiste en la aplicación de la lámina por presión, mediante un proceso de laminado en frío a la lámina base de plomo, quedando ésta preparada para el posterior proceso de expansión y formación de la rejilla.

Al proceder de este manera, la rejilla una vez formada, está protegida solamente en sus caras externas, pero no en las perpendiculares a la superficie, obtenidas mediante el proceso de expansión por lo que la rejilla, sigue siendo susceptible en estas zonas de experimentar los efectos de pasivación y pérdida de conductividad eléctrica que se pueden desarrollar, cuando la batería sufre estados profundos de baja carga, tal como se describe más adelante.

Para salvar estos inconvenientes, en la batería objeto de la presente invención, las rejillas son recubiertas con la aleación plomo-estaño-plata, por un procedimiento de inmersión rápida en aleación fundida, con lo cual la rejilla queda recubierto en su totalidad por la aleación descrita, sin zonas descubiertas susceptibles de experimentar los fenómenos de pasivación descritos.

Respecto a los aleantes empleados en la aleación de recubrimiento y su concentración, se describen asimismo en la literatura diferentes aleaciones. Así la patente US 5.290.350 reivindica una aleación de plomo-calcio-estaño-plata, con contenidos de este último elemento entre 0.02-0.045%. Esta aleación, es la correspondiente a la propia rejilla base, no al recubrimiento que no se contempla en esta invención.

Sin embargo, el efecto de la aleación de recubrimiento con plata se incrementa cuando la capa resistente a la oxidación se aplica en el exterior, con contenidos superiores en aleantes pero con un coste muy inferior debido a que el peso del recubrimiento es muy pequeño comparado con el peso total de la rejilla.

El comportamiento de estas rejillas recubiertas de capa de plomo-estaño-plata frente a la corrosión en ácido sulfúrico, se ve sensiblemente mejorada, con respecto a rejillas que carecen de la citada capa. En efecto: analizadas en ensayo de corrosión en ácido sulfúrico de densidades comprendidas entre 1.10 y 1.28 g/cm³ y sometidas al potencial de equilibrio correspondiente a la placa positiva, manteniéndolas en estas condiciones por un período de 30 días, se observa que la pérdida de peso alcanza un valor máximo del 3.3% para la rejilla recubierta con capa de aleación plomo-estaño-plata, mientras que la correspondiente a la rejilla de plomo-calcio standard sin recubrimiento alcanza un valor del 26%.

A nivel del comportamiento eléctrico de la batería, se aprecia una mejora muy importante, en el comportamiento de la misma, principalmente tras reposos prolongados, durante los cuales la batería ha sufrido una descarga lenta, pero continuada, provocada ya sea por la propia autodescarga intrínseca de la batería o bien por consumos parásitos tales como relojes, sistemas de alarma, ordenadores de a bordo, etc. caso de estar la batería instalada en el vehículo.

La permanencia de la batería en estas condiciones, da lugar a la formación en la interfase rejilla-materia activa de una serie de compuestos aislantes de plomo tales como sulfato de plomo, y óxido de plomo (PbO), cuyo efecto neto, es aislar eléctricamente la materia activa de la rejilla soporte, reduciendo de este modo el comportamiento eléctrico de la batería sobre todo a altas intensidades.

Específicamente, la teoría generalmente más aceptada indica que en condiciones de descarga profunda, efectuada a un régimen muy lento tal como el que se da en el caso de consumos parásitos en el vehículo, o en almacenamientos prolongados en condiciones de bajo estado de carga, se forma en la interfase materia activa-rejilla un lecho denso de óxido de plomo de la variedad $\alpha\text{-PbO}$, y un segundo lecho de sulfato de plomo de pequeño espesor (en torno a 2-5 μm). Ambos compuestos tienen propiedades aislantes, contribuyendo a incrementar fuertemente la resistencia eléctrica de la batería.

A nivel de comportamiento eléctrico, este incremento de resistencia, da lugar a una pérdida muy importante de características de recarga, de tal forma que colocada esta batería en carga tras un período de almacenamiento prolongado, la batería comienza por aceptar una corriente excesivamente baja que se va incrementando pero de una forma muy lenta, alcanzando un valor netamente por debajo del máximo que esta misma batería alcanza inicialmente.

Este hecho, puede verse en la Figura 3 adjunta, en la que se representa en ordenadas el tiempo necesario para que la batería colocada en carga, alcance la intensidad de carga máxima, en función del tiempo de almacenamiento previo que ha soportado en abscisas.

Se aprecia claramente el diferente comportamiento de las baterías con y sin rejillas recubiertas de capa de estaño-plata representado por las líneas 1 y 2, respectivamente. Así en las baterías de recombinación de comparación, ya desde el primer momento, esto es, con solamente la descarga de 7 días sin ningún período posterior de almacenamiento el tiempo necesario para alcanzar la corriente máxima es significativo del orden de dos horas, mientras que en las mismas circunstancias las baterías de recombinación con rejillas positivas recubiertas de una capa de aleación rica en estaño, este tiempo es muy pequeño, del orden de 10 min. La evolución posterior con los días de almacenamiento, muestra una casi estabilización para las baterías objeto de la invención, mientras que las baterías de comparación, sufren un incremento muy importante, llegándose incluso a tiempos de 9 horas para periodos de almacenamiento descargadas de 60 días.

No solamente son mayores los tiempos necesarios para alcanzar la corriente máxima, sino que ésta va siendo progresivamente menor conforme el tiempo de permanencia de la batería en estado descargado aumenta. El comportamiento es de nuevo diferente en baterías de recombinación con rejillas sin recubrimiento y en las baterías objeto de la invención. En las primeras, la corriente máxima va descendiendo conforme se incremento el tiempo de almacenamiento, pasando de un valor de 25A al comienzo, hasta 10A para tiempos de almacenamiento de 60 días. En las baterías objeto de la invención, este valor se mantiene casi constante desde el comienzo del ensayo, estabilizándose en un valor en torno a 50A, tal y como se aprecia en la Figura 4 en donde en ordenadas se indica la intensidad máxima alcanzada y en abscisas el tiempo de almacenamiento, correspondiendo las líneas 3 y 4 al comportamiento de baterías con y sin rejillas positivas recubiertas de una capa de plomo-estaño-plata.

En la tabla 1 ofrecida más adelante, se dan los valores detallados de intensidades máximas, y de tiempos necesarios para alcanzarlas para ambos tipos de baterías de recombinación.

La explicación de este superior comportamiento de las baterías con rejillas positivas recubiertas de una capa de estaño-plata, reside en el efecto beneficioso de este elemento de cara a aumentar la conductividad eléctrica de la interfase materia activa-rejilla, a través del mecanismo que se detalla a continuación:

En estudios de corrosión, efectuados sobre plomo puro, a potenciales del orden de 1 V, medido con referencia al electrodo de mercurio/ sulfato mercurioso, se ha visto que los productos de corrosión consisten básicamente en un primer lecho de sulfato de plomo, de muy pequeño espesor, del orden de 1-4 μm , seguido de un segundo lecho de PbO de espesor considerable, cuyo efecto es aislar la materia activa de la rejilla soporte debido a sus propiedades aislantes.

La inclusión de una capa de recubrimiento de la rejilla en base a una aleación rica en estaño afecta a la composición de los productos de corrosión del plomo, y a la propia extensión de la reacción de corrosión en un doble sentido: en primer lugar, la corrosión en la rejilla soporte es disminuida en un factor del orden de 6 veces, lo cual hace que se genere en dicha interfase una menor concentración de productos de corrosión los cuales en general presentan propiedades aislantes. Por otro lado, la presencia de estaño, disminuye la cantidad de $\alpha\text{-PbO}$ presente, favoreciendo la reacción de transformación del mismo en PbO_x , ($1 < x < 1.5$), compuesto que tiene una conductividad eléctrica muy superior a la del PbO , favoreciendo de este modo la conductividad eléctrica en la interfase materia activa-rejilla, y haciendo posible que se produzcan las reacciones electroquímicas normales de la batería de plomo.

El mecanismo a través del cual se produce la influencia del estaño en las reacciones indicadas, se cree es a través de la intercalación del mismo como ión Sn^{+3} en la red cristalina del $\alpha\text{-PbO}$ en la cual actúa aportando la conductividad eléctrica necesaria para que se produzca la transformación indicada anteriormente.

ES 2 110 365 A1

TABLA I

Recarga después de descargas profundas (carga: 48 h. 14,8 V)

	Baterías "Estañadas"	Tiem- po ¹ (min)	Inten- sidad Máxima (A)	Capa- cidad Total (Ah)	Baterías Standard	Tiem- po ¹ (min)	Inten- sidad Máxima (A)	Capa- cidad Total (Ah)
7 Días 10 Ω 0 Días circuito abierto	Batería n° 1	10	50	65	Batería n° 1	1h. 50min	24	61
	Batería n° 2	10	50	65	Batería n° 2	1h. 20min	26	63
5 Días 10 Ω 15 Días circuito abierto	Batería n° 3	10	50	59	Batería n° 3	4h. 20min	17	67
	Batería n° 4	10	50	60	Batería n° 4	4h. 26min	20	66
5 Días 10 Ω 30 Días circuito abierto	Batería n° 5	18	50	93	Batería n° 5	6h. 45min	11	66
	Batería n° 6	18	50	86	Batería n° 6	7h. 45min	10	66
5 Días 10 Ω 60 Días circuito abierto	Batería n° 7	25	45		Batería n° 7	8h. 50min	14	52
	Batería n° 8	30	45	98	Batería n° 8	10h. 30min	7	58

¹ Tiempo en alcanzar máxima intensidad.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de acumuladores de plomo del tipo de recombinación interna de gases, compuesta por una serie de electrodos de polaridad positiva y negativa, entre los cuales se intercala un material
5 separador, cuya misión es separar físicamente a las placas, a la vez que permite la conducción iónica entre las mismas, estando alojados dichos electrodos y material separador en un recipiente de material termoplástico, con paredes interiores y exteriores reforzadas, a fin de soportar las sobrepresiones y depresiones que se generan internamente durante el funcionamiento de la batería, y provisto de válvulas de seguridad de una sola vía, vulcanizadas en caucho, cuya misión es liberar cualquier sobrepresión que
10 pueda generarse internamente, estando dicha batería **caracterizada** porque los electrodos positivos incorporan como soporte, rejillas de aleación de plomo-calcio, las cuales han sido recubiertas con una capa protectora mediante inmersión en un baño fundido de aleación plomo-estaño-plata.
2. Una batería de acumuladores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los electrodos ne-
15 gativos incorporan como soporte, rejillas de aleación plomo-calcio.
3. Una batería de acumuladores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los separadores son de material de microfibras de vidrio que hacen posibles las reacciones de recombinación interna de gases.
- 20 4. Una batería de acumuladores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el recubrimiento de las rejillas positivas se efectúa mediante una aleación de plomo-estaño-plata, en la cual el porcentaje de estaño está comprendido entre el 1 y el 25 % y preferentemente entre el 1 y el 10 %, y el contenido en plata es de 0,05 a 0,1 %.
- 25 5. Una batería de acumuladores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el recubrimiento de las rejillas positivas se efectúa mediante un procedimiento de inmersión en un crisol que contiene la aleación descrita en la reivindicación 4 fundida.
- 30 6. Una batería de acumuladores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la capa de recubrimiento, tiene un espesor de 2-100 μm , y preferentemente comprendido entre 5-60 μm .

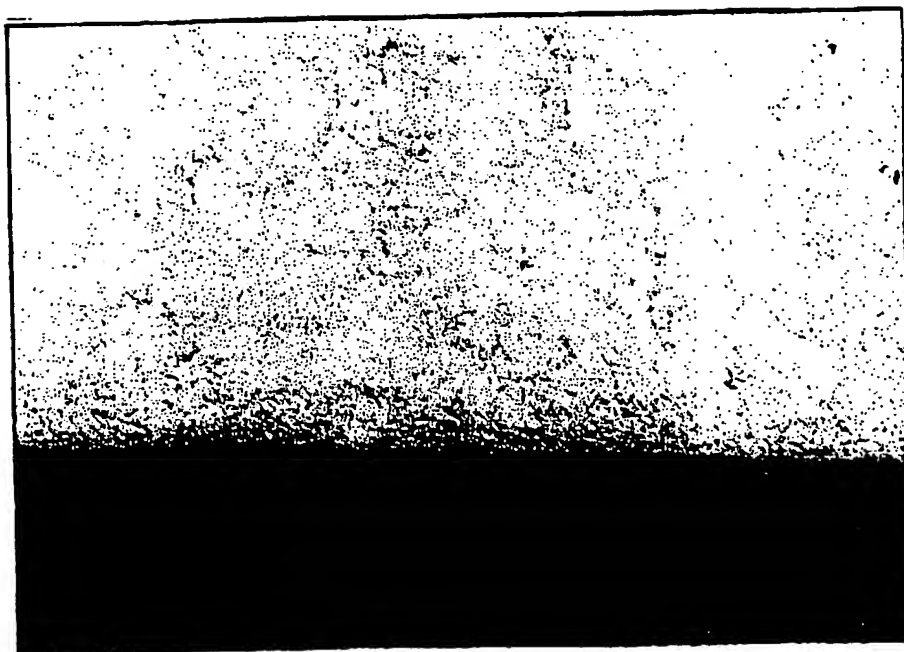


FIG. 1a

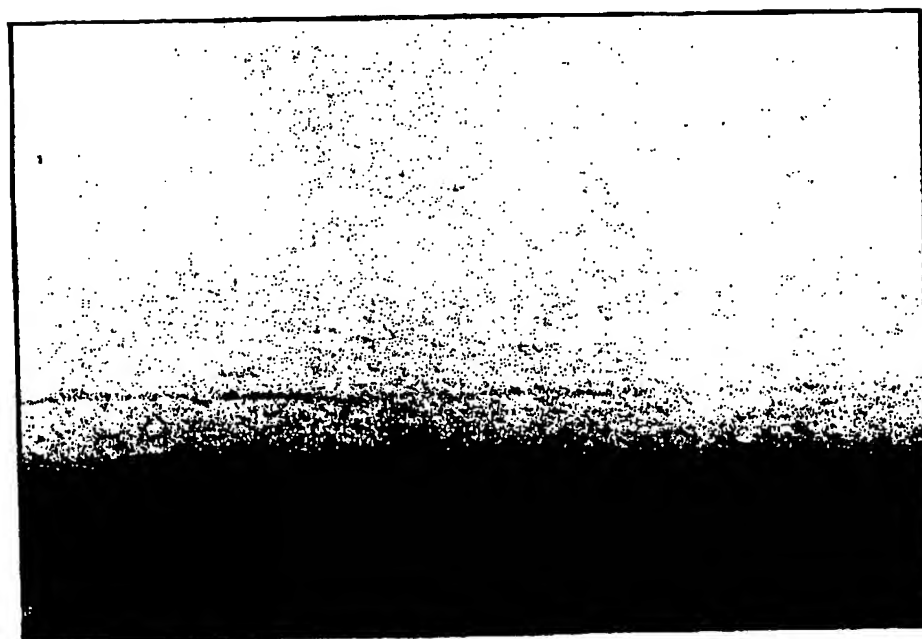


FIG. 1b

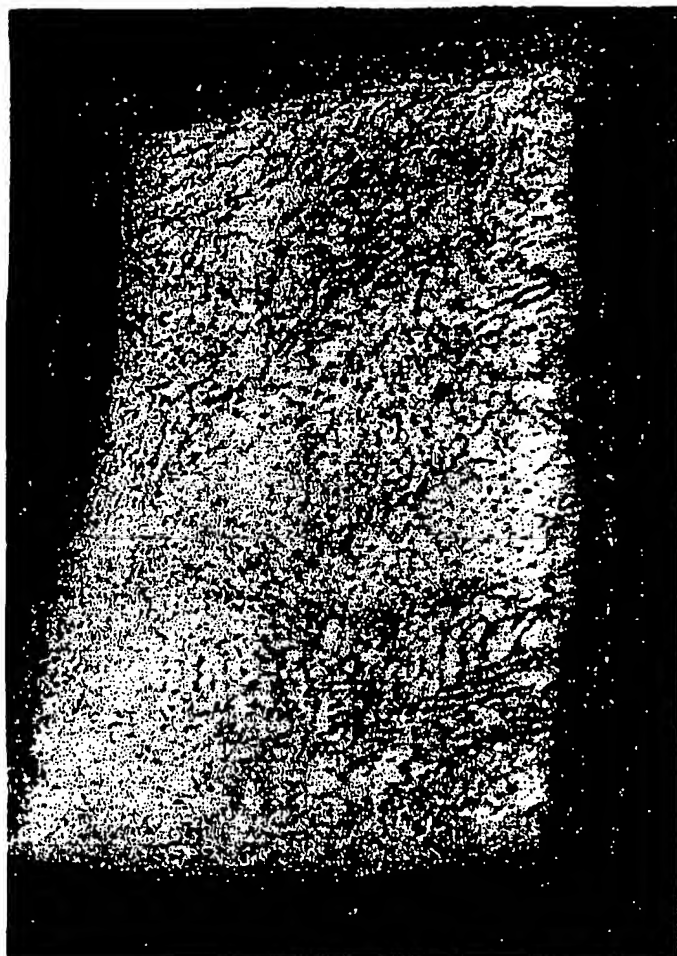


FIG. 2a

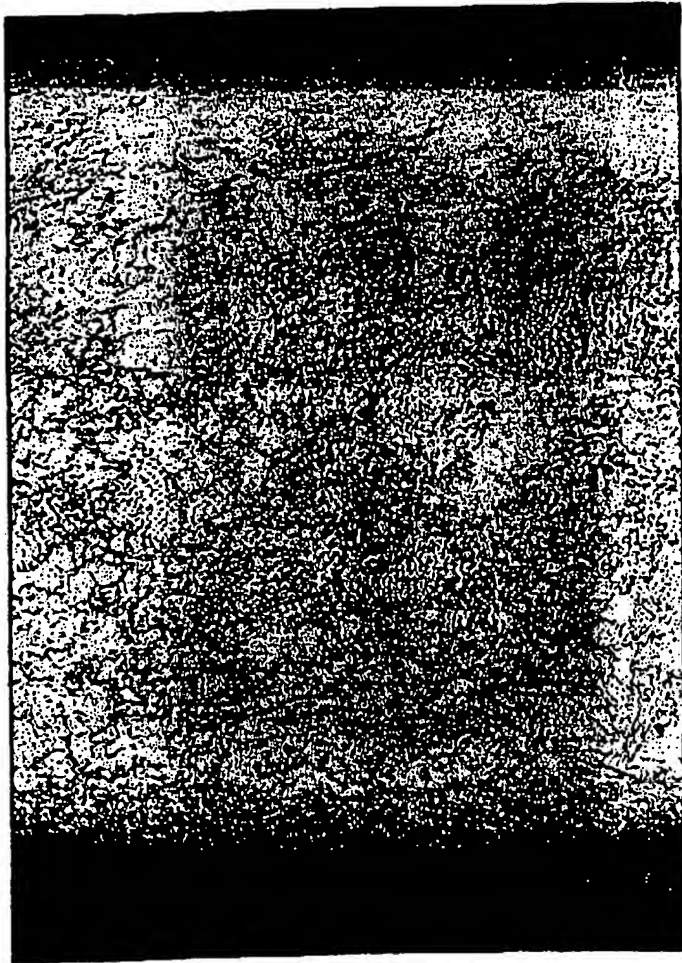
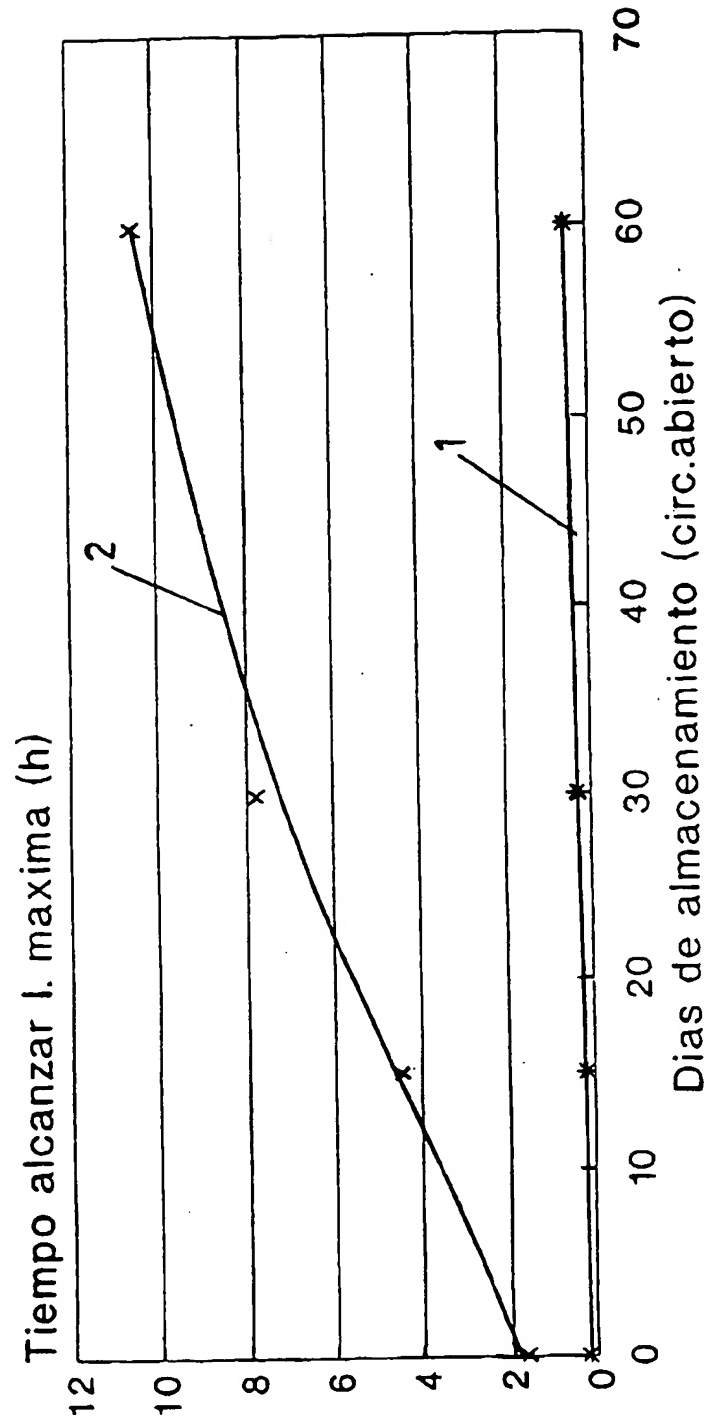


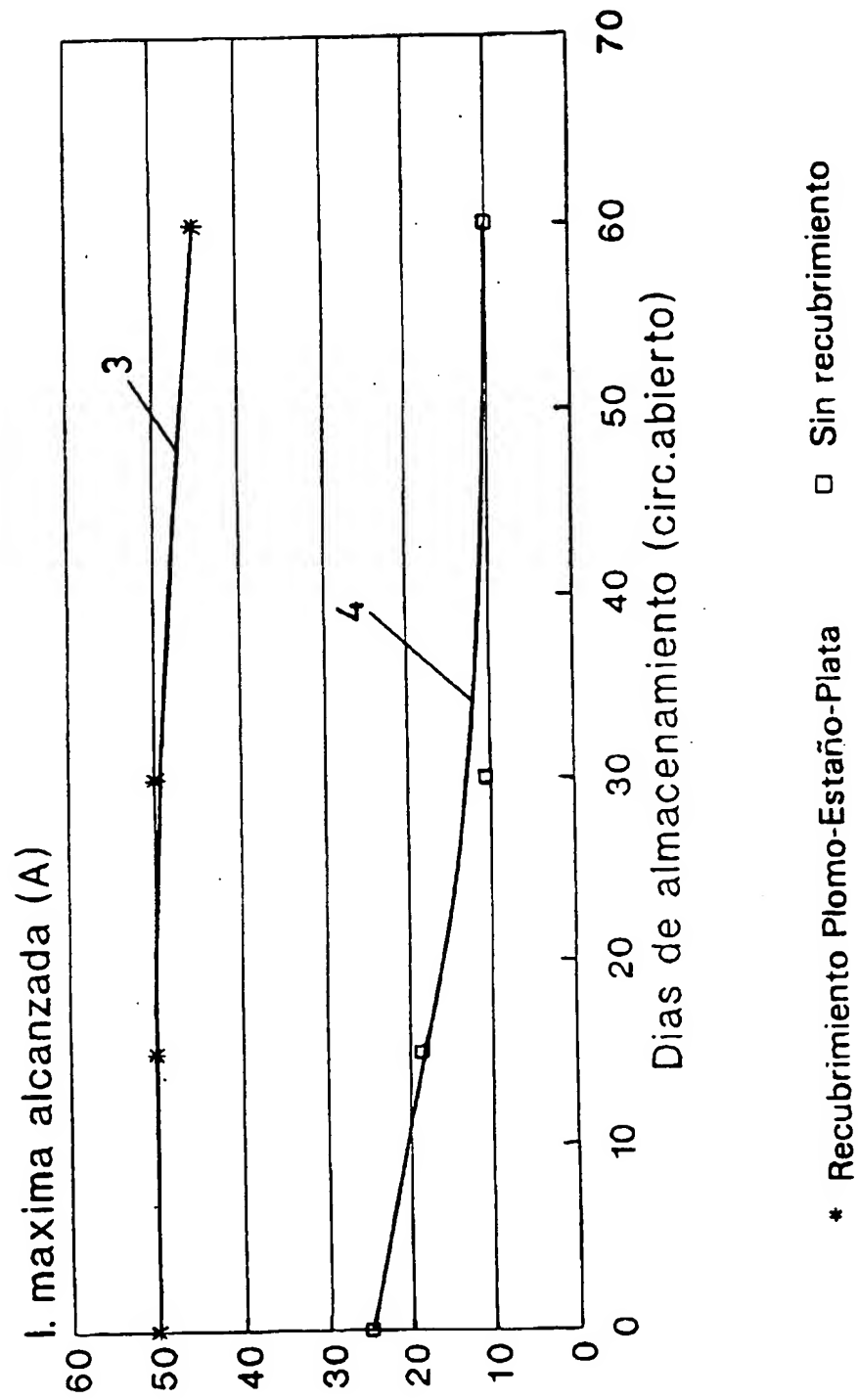
FIG. 2b

FIG. 3



* Recubrimiento Plomo-Estaño-Plata x Sin recubrimiento

FIG. 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 110 365

⑫ N.º solicitud: 9501972

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 11.10.95

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: H01M 4/68, C23C 2/08, 2/10

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BASE DE DATOS PAJ en EPOQUE. Japanese Patent Information Organization (Tokio, JP) JP-63252361-A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD.) 19.10.88 * Resumen *	1,4
A	US-4939051-A (YASUDA et al.) 03.07.90 * Columna 1, líneas 64-68; columna 2; columna 3, líneas 1-34; reivindicaciones 1,2,3,4,7 *	1,4,6
A	BASE DE DATOS PAJ en EPOQUE. Japanese Patent Information Organization (Tokio, JP) JP-03037962-A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO. LTD.) 19.02.91 * Resumen *	1
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 19.12.97	Examinador R. San Vicente Domingo	Página 1/1